



PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of:

AMAGAI ET AL

Application No.: 10/614,351

Art Unit: 1742

Filed: July 8, 2003

For: LEAD-FREE SOLDER ALLOY

CLAIM OF PRIORITY

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

In accordance with the provisions of 35 U.S.C. §119, the Applicants claim the priority of Japanese Patent Application No. 2002-199666 filed in Japan on July 9, 2002, and Japanese Patent Application No. 2002-217925 filed in Japan on July 26, 2002.

A certified copy of each Japanese Patent Application, each of which is mentioned in the Declaration of the present application, is attached.

Respectfully submitted,

Michael Tobias  
Registration Number 32,948

#40  
1717 K Street, N.W., Suite 613  
Washington, D.C. 20036  
Telephone: (301) 587-6541  
Facsimile: (301) 587-6623  
Date: Dec 30, 2003  
1047

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年    7 月    9 日  
Date of Application:

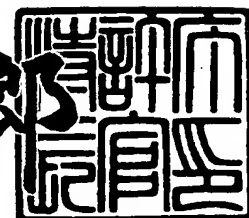
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 1 9 9 6 6 6  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 2 - 1 9 9 6 6 6 ]

出      願      人                      千住金属工業株式会社  
Applicant(s):                      日本テキサス・インスツルメンツ株式会社

2 0 0 3 年    7 月 1 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 0 5 5 8 3 9

【書類名】 特許願

【整理番号】 P1418

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B23K

【発明者】

    【住所又は居所】 大分県速見郡日出町大字川崎字高尾 4 2 6 0 日本テキ  
                                サス・インスツルメンツ株式会社内

    【氏名】 雨海 正純

【発明者】

    【住所又は居所】 大分県速見郡日出町大字川崎字高尾 4 2 6 0 日本テキ  
                                サス・インスツルメンツ株式会社内

    【氏名】 渡辺 雅子

【発明者】

    【住所又は居所】 大分県速見郡日出町大字川崎字高尾 4 2 6 0 日本テキ  
                                サス・インスツルメンツ株式会社内

    【氏名】 村田 堅昇

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都足立区千住橋戸町 2 3 番地 千住金属工業株式会  
                                社内

    【氏名】 宗形 修

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都足立区千住橋戸町 2 3 番地 千住金属工業株式会  
                                社内

    【氏名】 豊田 良孝

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都足立区千住橋戸町 2 3 番地 千住金属工業株式会  
                                社内

    【氏名】 上島 稔

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都足立区千住橋戸町 2 3 番地 千住金属工業株式会  
社内

【氏名】 大西 司

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都足立区千住橋戸町 2 3 番地 千住金属工業株式会  
社内

【氏名】 岡田 弘史

## 【特許出願人】

【識別番号】 000199197

【氏名又は名称】 千住金属工業株式会社

【代表者】 佐藤 一策

## 【特許出願人】

【識別番号】 390020248

【氏名又は名称】 日本テキサス・インスツルメンツ株式会社

【代表者】 クリシュナン・バラスブラマニアン

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 064530

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

**【書類名】 明細書****【発明の名称】 鉛フリーはんだ合金****【特許請求の範囲】**

【請求項 1】 Ag1.0～5.0質量%、Ni0.01～0.5質量%、Co0.001～0.05質量%、残部Snからなることを特徴とする鉛フリーはんだ合金。

【請求項 2】 Ag1.0～5.0質量%、Ni0.01～0.5質量%、Co0.001～0.05質量%、およびP、Ge、Gaから選ばれた一種以上が0.001～0.05質量%、残部Snからなることを特徴とする鉛フリーはんだ合金。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、鉛フリーはんだ合金、特に微小箇所のはんだ付けにおいて優れた特性を発揮する鉛フリーはんだ合金に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

一般にBGA(Ball Grid Arrey)、CSP(Chip size Package)、TAB(Tape Automated Bonding)、MCM(Multi Chip Module)等の多機能部品（以下、BGA等という）をプリント基板に実装するには、はんだバンプではんだ付けすることにより行っている。つまりBGA等では予め電極にはんだバンプを形成しておき、プリント基板への実装時、該はんだバンプをプリント基板のはんだ付け部に当設してからリフロー炉のような加熱装置で加熱してはんだバンプを溶融させる。するとBGA等に形成されたはんだバンプがBGA等の電極とプリント基板はんだ付け部の両者間をはんだ付けして導通させるようになる。

**【0003】**

またQFP、SOIC等のウエハーを搭載した電子部品では、ウエハーの電極とウエハーを搭載するワークの電極間を極細の金線で接続するというワイヤーボンディングを行っている。現在のワイヤーボンディング技術は接続作業が非常に高速であり、一箇所の接続が0.1秒以下という短時間で行えるようになっている。しかしながらワイヤーボンディングは如何に高速作業が行えるといえども、電極一箇

所毎に金線の接続を行うため、電極が多数設置された電子部品では全ての電極を接続するのに多少の時間を必要としていた。また金線は貴金属であるため材料自体が高価であるばかりでなく、数十 $\mu\text{m}$ の極細線に加工することから、その加工に多大な手間がかかって、さらに高価となるものであった。そしてまたワイヤーボンディングは、電極がワークの中央部に多数設置されたものに対しては金線同士が接触してしまうため接続が不可能であった。

#### 【0004】

そこで近時では、ウエハーとワークとの導通に金線を使わずに互いの電極同士を直接接続するというDCA(Direct Chip Attachment)方式が採り入れられるようになってきた。このDCA方式とは、ウエハーの電極に予めはんだバンプを形成しておき、ウエハーをワークに実装するときに、ワークの電極にはんだバンプを当設して、該はんだバンプを溶融させることにより両者間で導通を取るようにしたものである。DCA方式は、金線を使わないため安価に製造でき、しかも一度の作業で全ての電極の接続ができるため生産性にも優れている。従って、最近ではDCA方式での電極の接続に、はんだバンプによる接続が多く採用されるようになってきた。このはんだバンプによる接続は、電極がワークの中央部に多数設置されていても、ワークと搭載物の電極を向かい合わせにして、この間をはんだバンプで接続するため、ワイヤーボンディングのように接続物同士が接触することは決して起こらない。

#### 【0005】

従来、一般に使用されていたはんだ合金は、Pb-Sn系のはんだ合金であり、Pb-Sn系はんだ合金は前述BGA等やウエハーのはんだバンプ用としてのはんだボール、或いはソルダペーストに多く使用されていた。このPb-Sn系はんだ合金は、はんだ付け性に優れているためワークとプリント基板のはんだ付けを行ったときに、はんだ付け不良の発生が少ないという信頼性に優れたはんだ付けが行えるものである。

#### 【0006】

ところでPb-Sn系はんだ合金ではんだ付けされた電子機器が古くなって使い勝手が悪くなったり故障したりした場合、性能のアップや修理等をせず、ほとん

どが廃棄処分されていた。廃棄処分される電子機器の構成材料のうちフレームの金属、ケースのプラスチック、ディスプレイのガラス等は回収して再使用されるが、プリント基板は再使用ができないため埋め立て処分されていた。なぜならばプリント基板は、樹脂と銅箔が接着されており、また銅箔にははんだが金属的に接合されていて、それぞれを分離することができないからである。この埋め立て処分されたプリント基板に地中に染み込んだ酸性雨が接触すると、はんだ中のPbが酸性雨により溶け出し、Pb成分を含んだ酸性雨がさらに地中に染み込んで地下水に混入する。このPb成分を含んだ地下水を人類が長年月にわたって飲用すると体内にPbが蓄積され、ついにはPb中毒を起こすとされている。そのため世界規模でPbの使用が規制されるようになってきており、Pbを含まない所謂「鉛フリーはんだ」が使用されるようになってきた。

#### 【0007】

鉛フリーはんだとは、Snを主成分として、それにAg、Cu、Bi、In、Zn、Ni、Cr、P、Ge、Ga等を適宜添加したものである。

#### 【0008】

従来から二元系鉛フリーはんだとしてはSn-Cu系、Sn-Sb系、Sn-Bi系、Sn-Zn系、Sn-Ag系、等がある。一般にSn主成分の鉛フリーはんだは、はんだ付け性が従来のPb-Snはんだに比べて劣るが、特にSn-Cu系とSn-Sb系は、さらに劣っている。またSn-Bi系は、はんだが脆くなることから、はんだ付け部に衝撃が加わると剥離しやすいばかりでなく、リードのメッキから少量のPbが混入するとリフトオフが発生することがある。そしてSn-Zn系はZnが卑（ベース）な金属であることからソルダペーストにしたときに経時変化が起って印刷塗布ができなくなったり、はんだ付け後にはんだ付け部との間で電氣的な腐食を起こしたりする問題がある。Sn主成分の鉛フリーはんだとしてはSn-Ag系が他の二元系鉛フリーはんだに比べて、はんだ付け性、脆さ、経時変化、等に優れている。

#### 【0009】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながらSn-Ag系鉛フリーはんだは、接合強度、特にはんだ付け面積の小さいはんだ付け部の接合強度が十分に強いとはいえなかった。つまり最近の電子

機器は高性能・小型化されてきているから、それに組み込まれる電子部品も小型化で高機能化されてきており、BGA等は電極数が増えているにもかかわらず、全体の大きさは逆に小さくなっている。このように小さくなった電子部品の電極に形成するはんだバンプも小さくなっているが、はんだバンプにおける接着強度は、それよりも大きなバンプと同等の接着強度が要求されている。従来のSn-Ag系鉛フリーはんだは大きなはんだバンプに対して問題なかったが、小さなはんだバンプに対しては接着強度が充分でなくなっている。

#### 【0010】

また従来のSn-Ag系鉛フリーはんだは、高温に曝されると表面が黄色に変色（黄変）することがあった。この黄変は、Sn-Ag系鉛フリーはんだを用いたBGA等の電子部品に対して高温放置試験を行ったときに発生する。BGA等の高温放置試験とは、BGA等を組み込んだ電子機器が使用中に高温雰囲気中に置かれた場合でも、BGA等が熱影響で機能劣化しないことを確認する試験である。この高温放置試験は、電子部品メーカーや電子機器のセットメーカーによって条件が異なるが、通常125℃の高温雰囲気中に12時間放置する。この高温放置試験で、はんだバンプ表面が黄変すると、はんだバンプの検査を画像処理によって検査をするときに、正確な検査ができず、エラーの原因となるものである。

#### 【0011】

本発明は、他の鉛フリーはんだよりも優れた特性を有するSn-Ag系鉛フリーはんだにおいて、特に微小なはんだ付け部であっても十分な接着強度を有し、しかもはんだ付け後に高温に曝されても黄変しないという鉛フリーはんだを提供することにある。

#### 【0012】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、Sn-Ag系鉛フリーはんだの欠点を改良するために鋭意研究を重ねた結果、Sn-Ag系にNiとCoを少量添加すると、これらの相乗作用で接着強度が改善され、また該合金にP、Ge、Ga等を少量添加すると高温下においてもはんだの表面が変色しないことを見出し本発明を完成させた。

#### 【0013】



**【発明の実施の形態】**

本発明は、Ag1.0～5.0質量%、Ni0.01～0.5質量%、Co0.001～0.05質量%、残部Snからなることを特徴とする鉛フリーはんだ合金である。

**【0014】**

また本発明は、Ag1.0～5.0質量%、Ni0.01～0.5質量%、Co0.001～0.05質量%、およびP、Ge、Gaから選ばれた一種以上が0.001～0.05質量%、残部Snからなることを特徴とする鉛フリーはんだ合金である。

**【0015】**

Sn-Ag系鉛フリーはんだにおいて、Agは接着強度とはんだ付け性向上に効果があるが、1.0質量%よりも少ない添加ではこれらの効果が表れない。しかるにAgが5.0質量%よりも多くなっても、それ以上の効果は期待できないばかりでなく、Agは高価であるため大量の添加は経済的にも好ましくない。

**【0016】**

Sn-Ag系鉛フリーはんだでAgを最大添加量である5.0質量%にしても、微小はんだバンプでは十分な接着強度は得られない。そこでSn-Ag系にNiとCoを同時に添加すると微小なはんだ付け部において接着強度がさらに向上する。Sn-Ag系へのNiの添加量が0.001質量%よりも少ないと接着強度向上の効果が表れず、しかるに0.5質量%よりも多くなると融点が高くなりすぎて、はんだ付け性に影響が出てくる。

**【0017】**

またNiを添加したSn-Ag合金にCoを0.001～0.01質量%添加すると、Niとの相乗作用でさらに強度が向上する。Coの添加量が0.001質量%よりも少ないと接着強度向上の効果が表れず、しかるに0.01質量%よりも多くなるとNi同様、融点が高くなって、はんだ付け性に影響が出てくる。

**【0018】**

ワークやウエハーにはんだバンプを形成し、BGA等の電子部品として完成させた後に前述のように高温放置試験を行うと、Sn-Ag系鉛フリーはんだは、はんだバンプ表面が黄変してしまう。P、Ge、Gaは、Sn-Ag系鉛フリーはんだにおいて、はんだ付け後の黄変を防止する効果がある。P、Ge、GaはSn-Ag系合金中に、それ

ぞれ単独で添加してもよく、或いはこれらを一種以上同時に添加してもよい。P、Ge、Gaの単独添加、或いは一種以上の同時添加においても添加量が0.001質量%よりも少ないと黄変防止ができず、しかるに添加量が0.05質量%よりも多く添加すると、はんだ付け性を阻害するようになる。

### 【0019】

なお、本発明は、接着強度の向上、特にはんだバンプのような微小なはんだ付け部において優れた接着強度を有する鉛フリーはんだであり、また本発明はさらにP、Ge、Gaを添加することにより高温下でもはんだ表面が黄変しにくい鉛フリーはんだである。本発明は、BGA等のように、はんだ付け部が微小な電子部品ばかりでなく、一般の電子部品やプリント基板のはんだ付けにも使用して優れた効果を奏するものである。

### 【0020】

#### 【実施例】

鉛フリーはんだ合金の実施例と比較例を表1に示す。

### 【0021】

【表1】

		組成 (質量%)							特性		備考
		Sn	Ag	Ni	Cu	P	Ge	Ga	鉛フリーはんだ合金の組成 (質量%)	鉛フリーはんだ合金の組成 (質量%)	
実施例	1	Sn	2.5	0.1	0.01				10.0mm	有	本発明はんだ合金
	2	Sn	3.0	0.1	0.02				10.0mm	有	本発明はんだ合金
	3	Sn	2.0		0.1				10.1mm	有	本発明はんだ合金
	4	Sn	2.5	0.1	0.01	0.005			10.1mm	有	本発明はんだ合金
	5	Sn	2.5	0.1	0.01		0.005		10.2mm	有	本発明はんだ合金
	6	Sn	2.5	0.1	0.01	0.005	0.005		10.1mm	有	本発明はんだ合金
比較例	1	Sn	2.5						8.0mm	有	市販はんだ合金
	2	Sn	3.0					Cu0.5	8.0mm	有	市販はんだ合金
	3	Sn	2.5	0.1				Cu0.5	9.0mm	有	市販はんだ合金
	4	Sn	2.5	0.1				Cu0.5	9.3mm	有	市販はんだ合金

### 【0022】

#### 表1の説明

基板限界曲げ試験：CSP基板とプリント基板間のはんだバンプが破壊するまでのプリント基板の変形量を測定する。この試験では、プリント基板の変形量が大きいほど、はんだの接着強度が強く、10mm以上であれば電子機器に実装しても過酷な使用条件下で十分な信頼性があるものといえる。

(曲げ試験の工程は以下のとおりである)

①厚さ0.8mm、大きさ30×120mmのCSP用基板に設置された150個の電極に直径0.3mmのはんだボールを載置する。

- ②はんだボールが載置されたCSP用基板をリフロー炉で加熱して電極にはんだバンプを形成する。
- ③はんだバンプが形成されたCSP用基板をガラエポのプリント基板に搭載し、リフロー炉で加熱してCSP用基板をプリント基板にはんだ付けする。
- ④CSP用基板がはんだ付けされたプリント基板を125℃の恒温槽に10日間放置してエージングを行う。
- ⑤エージング後のプリント基板をCSP用基板が下側となるようにして曲げ試験の保持治具上に載置し、CSP用基板の中央位置となる上方から加圧治具で荷重をかけていく。このときにCSP用基板とプリント基板間のはんだバンプが破壊するまでのプリント基板の変形量、即ち加圧治具がプリント基板に接してからCSP基板とプリント基板間のはんだバンプが破壊するまでの加圧治具の移動距離を測定する。

変色試験（黄変）：高温加熱後のはんだ表面の黄変を目視で観察する。

（黄変試験の工程は以下のとおりである）

- ①CSP用基板に直径0.3mmのはんだボールを載置する。
- ②CSP用基板に載置したはんだボールをリフロー炉で溶融してはんだバンプを形成する。
- ③はんだバンプが形成されたCSP用基板を150℃の恒温槽中に24時間放置後、目視にて黄変状態を観察する。黄変がほとんどないものを無、黄変が顕著なものを有とする。

### 【0023】

#### 【発明の効果】

以上説明したように、本発明の鉛フリーはんだ合金は、はんだ付け後の接着強度が従来のSn-Ag系鉛フリーはんだ合金よりも強いため、はんだ付けした後にワークやウエハーが脱落したりワークとプリント基板間が導通不良になったりすることがないという信頼性に富むものである。また本発明の鉛フリーはんだ合金は、はんだ付け後、高温試験を行っても黄変しないことから、はんだバンプ用として用いた場合、はんだバンプの画像検査時にエラーが発生せず、検査性においても優れた効果を奏するものである。



**【書類名】 要約書****【要約】**

**【課題】** BGA等のはんだバンプは、接合部が微小であるため強い接着強度が必要である。従来のSn-Ag系鉛フリーはんだは、はんだバンプのような微小部分に対して十分な接着強度が得られなかった。また従来のSn-Ag系鉛フリーはんだは、はんだ付け後の高温試験において鉛フリーはんだの表面が黄変することがあり、鉛フリーはんだではんだバンプを形成してからの検査時に画像処理でエラーの発生することがあった。本発明はバンプの接着強度が強く、また高温下でも黄変しないという鉛フリーはんだ合金を提供することにある。

**【解決手段】** 本発明は、Ag1.0～5.0質量%、Ni0.01～0.5質量%、Co0.001～0.05質量%、残Snからなる鉛フリーはんだであり、さらにP、Ge、Gaから選ばれた一種以上が0.001～0.05質量%添加された鉛フリーはんだ合金である。

**【選択図】** なし

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-199666
受付番号	50201002152
書類名	特許願
担当官	神田 美恵 7397
作成日	平成 14 年 8 月 28 日

## &lt; 認定情報・付加情報 &gt;

【提出日】	平成14年 7月 9日
【特許出願人】	申請人
【識別番号】	000199197
【住所又は居所】	東京都足立区千住橋戸町 2 3 番地
【氏名又は名称】	千住金属工業株式会社
【特許出願人】	
【識別番号】	390020248
【住所又は居所】	東京都新宿区西新宿六丁目 2 4 番 1 号
【氏名又は名称】	日本テキサス・インスツルメンツ株式会社

次頁無

特願 2002-199666

出願人履歴情報

識別番号

[000199197]

1. 変更年月日

1990年 8月 6日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都足立区千住橋戸町23番地

氏 名

千住金属工業株式会社

特願 2002-199666

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[390020248]

1. 変更年月日

1999年11月19日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都新宿区西新宿六丁目24番1号

氏 名

日本テキサス・インスツルメンツ株式会社